

Faucon
1904.

INDICE DE RÉFRACTION

DE QUELQUES

SOLUTIONS SALINES ÉQUI-MOLÉCULAIRES

DU MÊME AUTEUR

- I. Note sur les iodures de caféine (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 15 avril 1902).
 - II. Observations cryoscopiques du Pharmacien. — 1° Détermination des poids moléculaires ; 2° Cryoscopie des urines (*Bulletin de Pharmacie du Sud-Est*, avril 1903).
-

INDICE DE RÉFRACTION

DE QUELQUES

SOLUTIONS SALINES ÉQUI-MOLÉCULAIRES

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le 23 Juillet 1904

PAR

M.-A. FAUCON

Pharmacien de 1^{re} Classe,

Licencié ès Sciences Physiques,

Lauréat de l'École Supérieure de Pharmacie :

Travaux pratiques de Chimie et Physique (1898-1899) (1899-1900) (1900-1901)

Concours annuels : Premiers Prix (1898-99) (1899-1900) (1900-01)

Médaille d'or (1901),

Prix Jean Diacon (1902).

Lauréat de la Faculté des Sciences : Prix Tempié (1902).

Chef des Travaux pratiques de Physique à l'École Supérieure de Pharmacie.

Membre de la Société Chimique de Paris.

Pour obtenir le Grade de Pharmacien Supérieur

JURY :

MM. MASSOL, *Professeur, Président.*

FONZES-DIACON, *Professeur*

BELUGOU, *Agrégé*

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DELORD-BOEHM ET MARTIAL

Imprimeurs du Bulletin de Pharmacie du Sud-Est

1904

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

PROFESSEURS

MM. G. MASSOL (I. P. ☉), DIRECTEUR.	<i>Physique.</i>
L. COURCHET (I. P. ☉).....	} <i>Hist. natur. des médicaments et Botanique.</i>
C. ASTRE (I. P. ☉).....	
PLANCHON (I. P. ☉).....	<i>Chimie générale.</i>
JADIN (I. P. ☉)....	<i>Matière médicale.</i>
IMBERT (I. P. ☉).....	<i>Pharmacie.</i>
FONZES-DIACON (I. P. ☉)....	} <i>Chimie analytique et Toxicologie.</i>
	<i>Chimie minérale.</i>

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. ASTRUC, chargé de cours.....	<i>Minéralogie et Hydrologie</i>
GAUCHER (A. ☉), chargé de cours	<i>Botanique cryptogamique.</i>
ASTRUC, chargé de cours.....	<i>Pharmacie galénique.</i>
BELUGOU, (A. ☉) chargé de cours	<i>Analyse qualitative.</i>

AGRÉGÉS

MM. GAUCHER (A. ☉), chargé des fonctions
ASTRUC, chargé des fonctions.
BELUGOU, (A. ☉) chargé des fonctions

Secrétaire : IZARD (I. P. ☉)

NOTA.—L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR G. MASSOL

M.-A. FAUCON.

INDICE DE RÉFRACTION

DE QUELQUES

SOLUTIONS SALINES ÉQUI-MOLÉCULAIRES

INTRODUCTION

Je rappellerai que l'indice de réfraction d'un milieu par rapport à un autre est le rapport qui existe entre les vitesses de propagation de la lumière dans les deux milieux

$$\frac{V}{V_1} = n$$

La loi de Descartes définit également l'indice par le rapport :

$$\frac{\sin i}{\sin r} = n$$

L'indice de réfraction est donc le rapport constant qui existe entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction. C'est là une constante physique caractéristique d'un corps pur et la mesure des indices nous donnera un moyen précieux pour vérifier ou apprécier, dans une certaine mesure, la pureté d'un corps.

Nous pourrions également nous servir des indices pour déterminer la richesse d'une solution en substance dissoute, des tables dressées avec les résultats des divers expérimentateurs nous permettront d'appliquer cette méthode élégante, précise, d'une sensibilité aussi grande qu'on pourra le désirer.

Au point de vue théorique, et plus spécialement dans le cas où je me suis placé, il était intéressant de chercher quel retard apporte un sel dissous à la propagation de la lumière dans la solution. De nombreux auteurs ont abordé la question; certains ont déterminé les indices de réfraction de solutions salines à diverses concentrations pour dresser des tables à l'usage de l'analyste; d'autres ont cherché à appliquer aux solutions la loi qu'avaient donnée Biot et Arago pour le mélange de gaz.

Dans les solutions étudiées, la concentration était généralement exprimée par la teneur pour cent en poids. Au point de vue théorique, il y a intérêt à faire les solutions en prenant un rapport simple entre les molécules du corps dissous et les molécules du dissolvant. L'étude des solutions équi-moléculaires a l'avantage de montrer si la propriété physique étudiée est une propriété colligative ou additive. Elle sera colligative si elle ne dépend que du nombre de molécules mises en jeu et indépendantes de leur nature. Elle sera additive si cette propriété est surtout influencée par la nature de la molécule.

Les indices se révélant comme propriété additive de la matière, il était intéressant de chercher l'indice caractéristique d'un élément, son module, ce qui peut permettre de calculer rapidement l'indice d'un composé, d'un mélange, par simple addition des modules.

De cette idée est née l'étude rationnelle de la variation de l'indice en fonction du poids moléculaire des radicaux électro-positifs et électro-négatifs, étude féconde en surprises, l'indice des solutions n'étant pas toujours celui qu'on aurait pu prévoir *à priori*.

Le Blanc, Hallvachs, Dijken, ont, en ces derniers temps, appliqué la réfractométrie à la recherche de l'ionisation, c'est-à-dire à l'étude de la scission plus ou moins complète des sels en leurs ions dans les solutions étendues. J'ai pu faire des recherches analogues dans mon travail; les résultats formeront un chapitre spécial.

Un grand nombre de travaux ayant été publiés sur les indices, dans l'historique qui suit je ne pourrai citer que le plus important, sauf à compléter mes indications dans le cours même de mon travail, en me plaçant toujours au point de vue spécial des indices des solutions salines.

J'ai divisé cette étude en trois parties :

La *Première partie* comprend l'historique des études faites sur les indices.

La *Deuxième partie* forme la description de la méthode expérimentale que j'ai employée, les précautions prises dans mes déterminations, l'approximation atteinte.

La *Troisième partie* comprend l'étude expérimentale proprement dite : dans le premier chapitre, j'étudie l'accroissement des indices dans les solutions équimoléculaires d'acide chlorhydrique, de chlorures alcalins et alcalino-terreux.

Le deuxième chapitre comprend la même étude appliquée à l'acide azotique, aux azotates alcalins et alcalino-terreux.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'acide sulfurique et des sulfates alcalins.

Le quatrième chapitre réunit les conclusions des trois premiers, et montre l'effet de la base ou de l'acide sur la variation de l'indice d'une dissolution saline.

Le cinquième chapitre comprend l'étude de l'ionisation des solutions étendues.

Dans les conclusions, je résume les points saillants de mon travail.

Que M. le Professeur Massol, inspirateur de ce travail, veuille bien accepter les remerciements que je suis heureux de lui adresser, pour les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de cette étude.

PREMIÈRE PARTIE

Historique

Des conceptions de Newton sur la nature de la lumière, Laplace (1) a établi la relation suivante: $\frac{n^2 - 1}{d} = C^e$, où n est l'indice de réfraction du milieu réfringent, d sa densité.

De nombreux auteurs ont cherché à vérifier expérimentalement cette relation, car elle permet de savoir comment varie la propagation de la lumière dans un milieu avec sa densité, son état de condensation moléculaire. La vitesse de la lumière a une valeur maximum dans le vide, et la diminution éprouvée en passant d'un milieu dans un autre doit dépendre de la condensation de la matière en ce milieu. Ainsi que le fait observer Van't Hoff (2), la condensation de la matière serait maximum au zéro absolu, alors que les molécules auraient perdu toute force vive, et il serait du plus haut intérêt de connaître la vitesse de la lumière dans les différents milieux à cette température.

La relation de Newton, appelée pouvoir réfringent, se vérifie mal expérimentalement; cependant, la plupart des travaux parus jusqu'en 1862 s'appuient sur cette formule.

(1) LAPLACE; Mécanique céleste, t. IV, livre X, p. 232.

(2) VAN'T HOFF; Chimie-Physique.

Jamin (1), se servant de la méthode interférentielle, vérifie si elle s'applique à l'eau comprimée ; il put en déduire le coefficient de compressibilité de l'eau.

Biot et Arago établirent que le pouvoir réfringent d'un mélange gazeux était égal à la somme des pouvoirs réfringents des gaz composants.

En fait, pour les gaz, cette relation se vérifie, et plusieurs auteurs ont tâché de la vérifier pour les mélanges de liquides, pour le mélange de liquides et de solides, pour les solutions salines.

Seguin (2), Forthomme (3), Fouqué (4), montrent que la loi de Biot et Arago n'est qu'approchée dans le cas des solutions salines.

Hoeck (5) et Oudemans (6) ont émis l'idée que le pouvoir réfringent d'un corps représente la quantité d'éther appartenant à l'unité de poids de ce corps, et leur expérience vérifiant la loi de Biot et d'Arago, ils concluent qu'une solution saline possède la somme d'éther apportée par les éléments qui la composent.

Pichot (7), qui a étudié la variation du pouvoir réfringent en fonction de la température ; Delffs (8), dont les recherches ont porté sur quelques éthers, sont peu concluants sur la constance du pouvoir réfringent. En somme, la plupart des auteurs infirment la généralisation de la loi de Biot et Arago à tout autre mélange que les mélanges gazeux.

(1) JAMIN ; Ann. Chimie Physique, 2^e série, t. LII, 1851, p. 163-171.

(2) SEGUIN ; thèse D^r ès sciences, 17 mai 1852.

(3) FORTHOMME ; thèse D^r sciences, Nancy, 30 mars 1860.

(4) FOUQUÉ ; Ann. Observatoire de Paris, t. IX, 1868, p. 172.

(5) HOECK ; Pogg. annalen, t. CXII, p. 347.

(6) HOECK et OUDEMANS ; t. CXII, p. 347.

(7) PICHOT ; Comptes rendus, t. XLVIII, 1859.

(8) DELFFS ; Pogg. annalen, t. LXXXI, 1850, p. 470.

Schrauff (1) propose, en 1862, de remplacer dans la formule de Newton, n par A , le premier terme de la formule de Cauchy (2).

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

la relation devient : $\frac{A^2 - 1}{d} = C^{\text{te}}$.

Cela revient à rendre l'indice indépendant de la longueur d'onde de la radiation employée, à rapporter l'indice à une longueur d'onde infinie. On atténue, par là, l'effet de la dispersion dans le cas de corps fortement réfringents, sans cependant l'annihiler complètement, la formule de Cauchy n'étant pas parfaite.

Dale (3) et Gladstone (4), dans une série de mémoires parus de 1858 à 1872, cherchant à appliquer la loi de Biot et Arago aux mélanges de liquides, donnent le nom d'énergie réfractive spécifique, à une relation empirique rendant mieux la variation de l'indice en pareil cas : $\frac{n - 1}{d} = C^{\text{te}}$. Landolt applique cette formule à toutes les séries de composés organiques, et montre qu'elle vérifie beaucoup mieux les faits expérimentaux.

Wüllner (5), reprenant ces expériences, applique la formule $\frac{A - 1}{d} = C^{\text{te}}$, et conclut que son emploi est aussi légitime que la loi de Mariotte.

Damien (6) applique cette formule aux solutions salines,

(1) SCHRAUFF; Pogg. annalen, t. CXVII, n° 6; t. CXVII, n° 2; t. CXIX, n° 7 et 8.

(2) CAUCHY; Nouveaux exercices de mathématiques, Prague 1835.

(3) DALE; Philosophical transactions, 1858, p. 887.

(4) GLADSTONE; Philosophical transactions, 1870, t. 160, 1^{re} partie, p. 9.

(5) WÜLLNER; Pogg. annalen, t. CXXXIII, p. 153.

(6) DAMIEN; Annales de l'Ecole normale, 2^e série, t. X, juillet 1881, p. 233.

et fait varier les termes A et d, soit par la concentration, soit par la température, reprenant en cela les expériences de Ruhlmann (1); il ajoute toute confiance en la relation $\frac{A-1}{d} = C^{te}$, mais c'était là une formule purement empirique, que rien ne reliait à aucune théorie.

Lorenz (2) et H.-A. Lorentz (3), développant les idées de Maxwell et la théorie électro-optique de la lumière, en admettant que l'éther intermoléculaire est le même que l'éther interplanétaire, arrivent à la formule suivante :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = C^{te}.$$

Lorentz montre que le résultat des observations de Wüllner (4) se rapproche davantage des résultats calculés par la relation précédente que par une des relations :

$$\frac{n^2 - 1}{d} = C^{te}; \quad \frac{n - 1}{d} = C^{te}$$

$$\frac{A^2 - 1}{d} = C^{te}; \quad \frac{A - 1}{d} = C^{te}$$

Prytz (5), en 1880, publie quelques résultats portant sur des liquides et confirme la formule de Lorenz et Lorentz.

Dufet (6), étudiant la variation des indices et des densités dans les solides en fonction de la température, montre que l'observation est inférieure à la valeur calculée par :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} = C^{te}$$

(1) RUHLMANN; Pogg. annalen, t. CXXXII.

(2) LORENZ; Pogg. annalen, t. CXVIII, 1863, p. 111.

(3) H.-A. LORENTZ; Wiedemann annalen, t. XI, 1880, p. 104.

(4) WÜLLNER; *loc. cit.*

(5) PRYTZ; Wiedemann, Annalen 1880, t. XI, p. 104.

(6) DUFET; thèse Dr ès Sciences, Paris.

et supérieure à celle calculée par :

$$\frac{n-1}{d} = C^{te}.$$

Les expériences de M. Offret (1), jointes aux déterminations de Dufet, montrent que l'indice, dans les solides, ne varie pas toujours dans le sens de la densité.

Eyckmann (2), étudiant comparativement les variations des diverses constantes données, en fonction de la température, entre 15° et 140°, montre que la formule de Dale et Gladstone s'écarte des valeurs observées de 0,06 à 0,08 en moins, tandis que la relation de Lorenz et Lorentz s'en écarte de 0,03 à 0,07 en plus; il propose la relation suivante : $\frac{n+0,4}{(n^2-1)d} = C^{te}$.

Enfin, M. Ketteler (3) a remplacé la formule de Lorenz et Lorentz par la relation compliquée :

$$(n^2 - 1) (V - \beta) = C (1 + Ae^{-Kt})$$

dans laquelle A et K n'ont pas de sens théorique.

β représente le co-volume de l'unité de matière.

$C = \frac{n^2 - 1}{d}$ de la matière réduite en vapeur, le co-volume étant négligeable par rapport au volume dans le cas des gaz.

Schült (4), appliquant les formules de Dale, de Lorentz et de Ketteler aux solutions de NaCl, montre que la formule de Ketteler se rapproche le plus près du résultat expérimental.

En résumé, les divers auteurs qui ont cherché à établir une relation simple entre les indices et les densités, n'ont

(1) OFFRET; thèse Dr ès Sciences, Paris.

(2) EYCKMANN; Rec. P. B., t. XII, p. 157-168; t. 13, p. XIII; t. XIV, p. 185.

(3) KETTELER; Wied., Ann., t. XXXIII, 1888, p. 353 et 506; t. XXXV, 1888, p. 662.

(4) SCHÜLT; Zeitsch. für. Phys. chimie, t. V. 1890, p. 349.

pu donner que des formules approchées ; ce sont les relations empiriques qui rendent encore mieux le résultat des observations.

Les relations théoriques données admettent que les indices et les densités varient proportionnellement dans le même sens ; les expériences de Dufet et d'Offret montrent qu'il n'en est pas toujours ainsi. La véritable relation devra donc offrir la possibilité d'interpréter ces derniers résultats.

Parmi les auteurs qui ont cherché à comparer la réfrangibilité d'une substance à sa grandeur moléculaire, M. Berthelot (1), le premier, a rapproché le pouvoir réfringent de l'équivalent chimique. Il considère le produit $p \frac{n^2 - 1}{d}$ qu'il appelle pouvoir réfringent spécifique.

p est l'équivalent du corps,

n son indice,

d sa densité.

Les travaux de Landolt (2), de Haagen (3), de Dale et Gladstone, de Schrauff (4), mettent à jour la notion nouvelle du pouvoir réfringent moléculaire.

Dans l'optique, les propriétés additives sont nettement marquées. De cette considération était née la loi de Biot et Arago, et c'est aussi en se plaçant à ce point de vue que Berthelot émettait l'idée que, dans les éthers, les composés étant unis par une faible affinité, l'indice de l'éther devait peu varier de la somme des indices des composants.

La même idée devait conduire à penser que le pouvoir

(1) BERTHELOT ; Ann. de Chimie et de Physique, 3^e série, t. 48 1856, p. 343.

(2) LANDOLT ; Pogg. ann., t. CXVII, p. 353.

(3) HAAGEN ; Pogg. Annalen, t. XXX, p. 117.

(4) SCHRAUFF ; Loc. cit.

réfringent moléculaire $\frac{n^2 - 1}{d} m$, pour nous en tenir à la formule de Newton, devait être la somme des pouvoirs réfringents anatomiques des atomes composant la molécule.

$$\frac{n^2 - 1}{d} m = \frac{n'^2 - 1}{d'} a + \frac{n''^2 - 1}{d''} a'$$

Dans la formule précédente, m est le point moléculaire du composé, a , a' le poids atomique des composants.

Il devenait donc intéressant de chercher la réfraction atomique des éléments, afin de connaître, par une simple addition, la réfraction moléculaire d'un composé.

Tutton (1), Pope (2), ont déterminé les réfractions atomiques de quelques éléments minéraux, les réfractions moléculaires de quelques radicaux électro-négatifs.

Gladstone et Hebbert (3), étudiant comparativement les réfractions moléculaires d'un sel cristallisé et d'un même sel dissous, concluent à une faible différence; cette réfraction serait indépendante du dissolvant, mais ils citent de nombreuses exceptions rencontrées au cours de leur travail.

Les réfractions atomiques des éléments dans les combinaisons organiques ont été étudiées par Traube (4) et par Brühl (5). Mais si, pour quelques éléments, on obtient une valeur à peu près constante pour la réfraction atomique, quelle que soit la combinaison d'où l'on parte pour la déterminer, il est d'autres éléments qui donnent une réfraction atomique différente, suivant que l'on s'adresse à telle ou telle autre combinaison.

(1) TUTTON; J. of chemic soc., t. 71, p. 911, 1895.

(2) POPE; J. of chemic soc., t. 69, p. 1530.

(3) GLADSTONE et HEBBERT; J. of chemic soc., t. 71-72.

(4) TRAUBE; Berichte, t. XXXVIII, p. 410.

(5) BRÜHL; Zeits f. Phys. chimie, 1891-1894-1897.

C'est ainsi que l'oxygène possède plusieurs réfractions atomiques très voisines les unes des autres, suivant qu'il appartient à un OH, CO, $\text{O} \begin{array}{l} \nearrow \text{R} \\ \searrow \text{R} \end{array}$ ou à une chaîne hétérocyclique, comme dans le furfurool.

Pour l'azote, les différences sont plus marquées, et peuvent même permettre de savoir si cet élément appartient à un groupement amine primaire, secondaire, tertiaire; nitrile, pyridique, etc... Les valeurs oscillent entre 2,31 et 7,40. Pour un même groupement, les valeurs données ne sont que des moyennes de résultats parfois assez divergents.

Tous ces désaccords semblent prouver que la réfraction moléculaire n'est pas une simple propriété additive; la constitution du milieu réfringent intervient dans la propagation de la lumière en son sein.

L'étude minutieuse de la variation des indices en fonction de la constitution chimique peut donc jeter un jour nouveau sur l'arrangement des atomes dans les molécules.

Ce n'est là d'ailleurs qu'une partie d'une science nouvelle, la chimie-physique, appliquée à l'étude de la variation des propriétés physiques en fonction de la constitution chimique, dont je ne rappellerai ici qu'un des plus brillants chapitres : la stéréo-chimie.

Il semble donc que, si la place des atomes dans la molécule influe sur la direction du plan de polarisation, cette place influe également sur le retard subi dans la propagation de la lumière.

C'est ce qui ressort des travaux de Kanonikoff (1), qui, s'appuyant sur l'idée de la densité réelle émise par Exner (2),

(1) KANONIKOFF; Journ. de la Soc. Phys. chimie Russe, t. XXXI, p. 573-1899.

(2) EXNER; Wien. Akad. Ber. 91 (2) p. 850.

c'est-à-dire sur la quantité de matière contenue dans le co-volume, montre que la valeur du produit MD :

M étant le poids moléculaire,

$$D \text{ la densité réelle } D = d \frac{N^2 + 2}{N^2 - 1}$$

pour les composés, n'est pas la somme de la valeur MD des composants ; la propriété n'est pas seulement additive, elle est influencée par la constitution du composé. Il a établi des valeurs propres à quelques fonctions chimiques, et dans son étude, portant spécialement sur les hydro-carbures, il a pu établir la constitution de plusieurs d'entre eux, entre autres, il a établi la constitution d'un polymère de menthène, isolé par Tolloczko (1).

En ce qui concerne plus spécialement les solutions salines, jusqu'à ces dernières années, les auteurs qui s'en étaient occupés avaient pour but de vérifier si la loi de Biot et d'Arago (2) leur était applicable. Ils vérifiaient, en même temps, les nombreuses relations données pour relier les indices aux densités.

En 1890, Bender (3) étudie l'indice de réfraction de quelques solutions salines normales ; son étude s'étend aux sels halogénés de Na et de K. Les principaux points qu'il établit sont : 1° l'indice de réfraction des solutions normales de NaX est légèrement supérieur à l'indice de réfraction des solutions de KX correspondantes ; 2° cette différence s'accroît avec la concentration ; 3° pour une même base, l'indice de la solution du chlorure est moins élevé que l'indice de la solution du bromure ; celui-ci étant lui-même moins élevé que l'indice de la solution de l'iodure.

(1) TOLLOCZKO ; Journ. Soc. phys. chimie. t. XXIX, p. 39.

(2) VAN'T HOFF ; Leçon de chimie physique.

(3) BENDER ; Wied. Ann., t. XXXIX, p. 90.

Il cherche à établir le pouvoir réfringent des ions positifs et des ions négatifs, mais il constate que la valeur de ces modules varie suivant la concentration des solutions.

Borgésius (1), en 1895, employant la méthode interférentielle, établit que les sels du type $\text{SO}^4\text{M}''$ n'ont pas un indice double des sels du type $\text{Cl M}'$, ainsi que l'avait cru Doumer (2). Il montre, également, que les solutions de chlorure de Ba et de Sr n'ont pas un indice une fois et demie plus élevé que les solutions correspondantes de K et de Na, comme l'avait avancé Walter (3).

De Muynck (4) étend aux sels de Cd les déterminations de Borgésius, et établit les modules d'après les idées de Bender.

Dijken (5), avec le dispositif de Borgésius, étudie les sulfates, nitrates, chlorures de AzH^+ , Mg et Zn, il donne des modules.

Le Blanc (6) et Hallswachs (7) étudient les variations des indices des solutions équimoléculaires diluées et décèlent l'ionisation par la réfractométrie. Ils montrent que $\frac{n - 1}{d} \text{ M}$ augmente avec la dilution, tandis que le volume moléculaire diminue.

Déjà en 1892, M. Bary (8) avait essayé d'étudier l'ionisation à l'aide du réfractomètre, et avait obtenu des résultats peu concluants.

(1) BORGESIOUS ; Wied. Ann. t. LIV, p. 233.

(2) DOUMER ; Compte rendu, Ac. des sciences, t. X. p. 40.

(3) WALTER ; Wied. Ann., t. XLVI, p. 424.

(4) DE MUYNCK ; Wied. Ann. t. LIII, p. 561.

(5) DIJKEN ; Zeits f. phy. chem. t. XXIV, p. 81.

(6) LE BLANC ; Zeits f. phy. chem. t. IV, p. 553.

(7) HALLSWACHS ; Wied. Ann. t. XLVII, p. 380.

(8) Comptes rendus, t. CXIV, année 1892, p. 827.

Cet auteur, dans ses recherches sur les indices de réfraction des solutions salines de concentration croissante, traduit ses déterminations non par des courbes régulières, mais par des lignes brisées, dont les inflexions représenteraient, d'après lui, la formation d'un hydrate.

Ces résultats ne se rencontrent chez aucun des divers auteurs qui se sont occupés des indices des solutions salines, et mes expériences, quoique dirigées dans ce sens, ne m'ont jamais permis de conclure nettement à la formation d'hydrates salins (1).

Conroy (2), en 1897, étudie la variation de l'indice et de la densité des solutions normales et demi-normales des chlorures alcalins et montre que les densités vont croissant avec les poids moléculaires dans les solutions équimoléculaires, tandis que l'indice des solutions de sodium est supérieur à l'indice des solutions correspondantes de potassium.

Dans mon travail j'ai cherché comment croissait, en fonction de la concentration, l'indice des solutions équimoléculaires des chlorures, azotates et sulfates alcalins, des chlorures et azotates alcalino-terreux.

J'ai cherché si les ions positifs étudiés avaient la même influence sur la variation des indices, et si la réfractométrie pouvait déceler quelques analogies ou quelques différences parmi les alcalins et les alcalino-terreux.

J'ai recherché si la valeur de l'indice des sels dissous et des sels solides variait d'une façon analogue.

(1) Les résultats de M. Bary ont donné lieu à une discussion à la Société française de physique, où M. Dufet a attiré l'attention sur l'opposition des résultats de Hallswachs et de Bary.

(2) *Proceeding Society London*, t. LXIV, p. 45.

Enfin, dans une partie bien distincte de ce travail, j'ai étudié l'ionisation de ces solutions, non plus en me servant de la formule $\frac{n-1}{d} m$, qui exige un rapport simple entre n et d ce qui, nous le savons, n'est pas d'une exactitude parfaite, mais en rapportant à l'unité de matière l'accroissement de l'indice des solutions moléculaires.

DEUXIÈME PARTIE

Méthode expérimentale

A. — Réfractomètre

Les méthodes propres à la détermination des indices de réfraction sont fort nombreuses, et toutes ont été employées par les différents auteurs qui ont étudié cette constante physique. On peut les diviser en deux grandes classes :

1° Méthodes relevant de l'optique géométrique; 2° méthodes relevant de l'optique physique.

Ces dernières sont excessivement sensibles, et permettent d'évaluer l'indice à la septième décimale près. Sensibilité excessive demandant une constance de température difficile à obtenir. Il est facile de se rendre compte de la sensibilité de la méthode interférentielle.

Si e est l'épaisseur d'air parcourue par l'un des faisceaux interférents, et si ne' est l'épaisseur optique du corps transparent dont on veut déterminer n .

$n e' - e$ est la différence de marche des rayons interférents. La frange centrale se produisant là où le retard est nul, où les chemins équivalents sont égaux, se trouve rejetée du côté du corps transparent. Si pour la ramener dans sa position primitive, il faut compter K franges, l'espace dont

elle est déplacée est égal à $K \frac{\lambda}{2}$, λ étant la longueur d'onde de la radiation employée. On a donc :

$$\begin{aligned} n e' &= e \\ n e' - e &= 0 \end{aligned}$$

e' est n fois plus petit que e et on aura enfin :

$$\begin{aligned} n e' - e &= K \frac{\lambda}{2} \\ n - 1 &= K \frac{\lambda}{2 e} \end{aligned}$$

e sera donné au sphéromètre une fois pour toutes, λ est connu.

La formule peut se mettre sous la forme

$$n - 1 = A K$$

A étant une constante.

L'on voit que l'on mesure des espaces à l'aide d'une unité excessivement petite : une demi-longueur d'onde, d'où extrême sensibilité de la méthode.

Celle dont je me suis servi se rattache à l'optique géométrique : c'est la méthode de compensation.

Considérons un prisme dont nous connaissons l'angle de réfringence A , et d'indice inconnu n ; il imprimera à un rayon lumineux venant le frapper une certaine déviation : d . Si, entre l'œil et ce prisme, nous en interposons un second d'indice connu n , et d'angle variable a , disposé en sens inverse du premier, il imprimera aux rayons lumineux qui le traversent une certaine déviation d' , que l'on peut faire croître en augmentant l'angle a , jusqu'à ce qu'elle compense exactement la déviation produite par le premier prisme.

Connaissant N , A , la mesure de a permettra d'évaluer n ,

indice de la substance réfringente d'angle variable. Cherchons la relation qui nous donnera n , connaissant N , A et mesurant a .

Dans le cas de prismes à petit angle et pour une incidence voisine de la normale, on a

$$\begin{aligned} i &= n r \\ i' &= n r' \\ d &= i + i' - A \\ d &= n (r + r') - A = n A - A \\ d &= A (n - 1) \end{aligned}$$

Donc, pour le premier prisme, on aura $d = A (n - 1)$; pour le deuxième prisme on aura $d' = a(N - 1)$ et lorsque le rayon finalement réfracté sortira parallèlement au rayon incident, c'est-à-dire lorsque d égale d' , on aura :

$$\begin{aligned} (n - 1) A &= (N - 1) a \\ n - 1 &= \frac{(N - 1) a}{A} \end{aligned} \quad (1)$$

N désigne l'indice de la substance formant le prisme d'angle variable;

A désigne l'angle de réfringence du milieu d'indice variable $\frac{N-1}{A}$ sera donc une constante A' connue et la mesure de a donnera $n - 1$. Finalement, on aura :

$$n = A' a + 1 \quad (2)$$

L'appareil dont je me suis servi est le nouveau réfractomètre de M. Ch. Fery, construit par Pellin, permettant de déterminer les indices à un 10.000^e près, et donnant la 4^e décimale.

A ce degré de sensibilité, il était intéressant de savoir si la méthode et le principe même de l'appareil, où le prisme d'indice constant et d'angle variable est formé par un fuseau

de crown scié dans une lentille à grand rayon de courbure, conservaient toute leur précision.

En effet, comme il serait difficile de mesurer a pour chaque détermination, M. Féry préfère l'évaluer en fonction de la distance qui sépare le point atteint P du centre optique de la lentille O . Si l'on suppose les déplacements assez petits, c'est-à-dire a variant peu, on peut confondre le sinus avec l'arc, et l'on a :

$$a = \frac{d}{R} \text{ au lieu de :}$$

$$\sin a = \frac{d}{R}$$

d étant la distance du point atteint au centre optique, R étant le rayon de courbure.

Pour de petits déplacements, l'angle a est donc proportionnel à d , et (1) devient

$$(N - 1) \frac{d}{R} = (n - 1) A$$

$$n - 1 = A'' d$$

en posant $\frac{N - 1}{A R} = A''$ finalement on a :

$$N = A'' d + 1. \quad (3)$$

la mesure de d donnera donc la valeur cherchée de n , et si, avec M. Féry, on fait $A'' = 1$,

$$n - 1 = d$$

la mesure du déplacement exprimera la caractéristique de l'indice.

Mais (1) exige que le prisme soit de petit angle et l'incidence voisine de la normale.

(3) demande que les déplacements soient peu élevés.

Il faut enfin que l'on opère avec une radiation connue, car N varie avec la radiation employée. $A'' = 1$ pour la double raie jaune du sodium. Cet appareil pourra difficilement convenir à l'étude de la dispersion. M. Féry a donné une table permettant d'établir A'' pour toute une série de radiations.

Pour les indices élevés, c'est-à-dire pour une valeur assez grande de d , M. Féry a donné une formule rectificatrice, mais, comme les indices que j'avais à mesurer étaient peu éloignés de l'indice de l'eau, en opérant en lumière jaune, je me suis trouvé dans les conditions voulues pour que les formules (1) et (3) soient applicables, et dans les limites de mes observations, la sensibilité de l'appareil était conservée.

Je passerai rapidement sur sa description et sur un réglage renvoyant à la notice du constructeur, M. Pellin.

Une fente collimatrice permet à un faisceau de lumière homogène jaune de tomber sur une cuve, dont les faces sont formées par les fuseaux de crown; le rayon émergeant est reçu dans une lunette, dont le réticule, en croix de St-André, peut être amené en coïncidence avec un réticule vertical qu'offre le collimateur. Cette coïncidence a lieu par la translation de la cuve à l'aide d'une molette qui agit sur un chariot mobile. Ce mouvement amène le déplacement d'un vernier devant la graduation. La lecture de cette graduation et du vernier donne l'indice de la solution placée dans la cuve.

Un des avantages de cet appareil est qu'un dispositif particulier permet de le régler ou de s'assurer de son réglage très rapidement, au cours même d'une détermination, ce qui me permettait de vérifier très fréquemment si mon appareil était parfaitement réglé.

La cuve contenant la solution plonge dans un thermostat, ce qui permet d'obtenir une température constante pour tout le temps de la détermination qui, d'ailleurs, se fait très rapidement avec un peu d'habitude.

La rapidité de l'observation, la présence du thermostat et la possibilité d'opérer sur une assez grande quantité de liquide, rendaient négligeables la perte par évaporation qu'on aurait pu craindre et la variation du titre des solutions employées.

Il n'en eût pas été de même si la méthode et l'appareil n'avaient permis d'opérer que sur très peu de liquide.

B — Préparation des dissolutions.

Plusieurs méthodes ont été employées pour préparer les solutions ; c'est ainsi que Blagden, de Coppet, Rüdorff, Raoult, dans leurs études sur les dissolutions, expriment la concentration par le poids p de substance contenu dans 100 grammes de dissolvant.

Arrhénius, dans ses études de conductibilité électrique, exprimait la concentration par le poids p de substance dissoute dans 100 volumes de dissolvant. Certains auteurs ont exprimé la concentration par le poids p de substance dissoute dans 100 parties de dissolution.

De récents travaux allemands et anglais ont porté sur des dissolutions contenant un poids de matière proportionnel au poids moléculaire dissous dans un poids constant de dissolvant.

J'ai suivi cette méthode mais en prenant pour le dissolvant un poids proportionnel à son poids moléculaire ;

c'est ainsi que mes solutions équi-moléculaires ont été faites dans 1,000 molécules d'eau.

En résumé, la molécule est la seule unité dont je me sois servi. Cependant, dans mes tableaux, pour faciliter la comparaison avec les résultats des différents auteurs, je donne le pourcentage rapporté à 100 grammes de dissolution. Je ferai également observer que j'ai opéré toujours en poids et non en volume.

Les sels dont je me suis servi ont été analysés par les méthodes habituelles, en choisissant de préférence la méthode pondérale. Lorsque leur pureté laissait à désirer, j'ai procédé à la purification par les méthodes appropriées; une nouvelle analyse était toujours effectuée pour m'assurer de la pureté. Pour les alcalins, j'ai dosé l'acide seulement; pour les alcalino-terreux, j'ai dosé concurremment l'acide et la base. J'ai porté le plus grand soin à éviter les causes d'erreurs signalées par Fouqué, Damien, dans la connaissance du titre des solutions.

Voici comment j'ai opéré : après avoir calculé le poids de substance à dissoudre dans 100 grammes de dissolution, j'effectuais la pesée en tube fermé, sur une balance donnant le 1/10 de milligramme. Le sel était introduit avec les précautions d'usage dans un ballon de 200 cc. environ. Le ballon avait été taré sur une balance sensible au centigramme en se servant comme tare d'un autre ballon de capacité à peu près égale. J'ajoutais de l'eau distillée, récemment préparée, par conséquent privée d'air, pour faire 100 grammes de dissolution. Le ballon, bouché et étiqueté, était laissé quelque temps dans le laboratoire afin de tenir compte de la remarque faite par Perkin, qui a observé que les solutions ont un indice différent suivant qu'elles sont récentes ou anciennes.

Dijken a trouvé que l'indice des solutions salines augmentait en vieillissant.

Au moment de déterminer les indices, je dosais chacune de mes solutions, le résultat trouvé a fort peu varié de la quantité précédemment pesée ; dans mes calculs, j'ai introduit le résultat donné par l'analyse.

J'ai fait tout mon possible pour opérer à température constante. Mes expériences s'étant poursuivies de novembre 1902 à janvier 1904, j'ai eu forcément des écarts assez grands de température. Pour les rendre aussi négligeables que possible, j'ai opéré de la façon suivante : pour les déterminations effectuées en hiver, la température du laboratoire s'étant maintenue aux environs de 15° centigrade, mais avec d'assez grands écarts pendant la journée, j'ai fait la détermination au milieu de la nuit ; dans ces conditions, pour les chlorures par exemple, le thermomètre a varié une première fois de 14°5 à 15°1 en 5 heures, une deuxième fois de 14°8 à 15°1 en 4 heures, une troisième fois de 15°2 à 15°5 en 4 heures.

Dans le cas des déterminations faites en été pour opérer aux environs de 15°, j'ai dû refroidir l'appareil et ramener les solutions à cette température. A cet effet, celles-ci étaient placées dans une enceinte où, grâce à l'addition de glace fondante, la température put être maintenue aux environs de 15° centigrades pendant une journée, le thermomètre accusa un écart moyen de 13°8 à 14°9 pour plusieurs heures. En opérant ainsi j'ai évité de longs calculs nécessaires pour ramener les déterminations à 15° et toute formule d'interpolation.

Enfin, lorsque mes déterminations étaient faites à une température assez différente de 15°, j'ai ramené à cette température, en tenant compte des observations de Fouqué (1)

(1) FOUQUÉ ; *loc. cit.*.

sur les solutions de KCl, observées à la double raie jaune du sodium entre 10° et $9^{\circ}5$.

La variation de l'indice était de 0,00019 à 0,00016 pour un degré de température.

D'autre part, j'ai tenu compte de la variation de l'indice de l'eau pour une élévation de un degré, d'après les valeurs données par Wüllner (1), qui a opéré entre 12° et 30° , et Kuhlmann (2), qui a fait ces déterminations entre 0° et 9° pour la même radiation que j'ai employée.

Si l'on considère que les températures n'ont pas varié beaucoup autour de 15° , on peut admettre que ces corrections sont largement suffisantes.

Dans une série d'observations préliminaires à mon travail, j'ai étudié la variation de l'indice en fonction de la température ; pour une solution de sulfate neutre de potassium, la moyenne trouvée oscillait entre 0,00017 et 0,00019, valeur sensiblement égale à celle de Fouqué.

J'avais vérifié le thermomètre de l'appareil par comparaison avec un thermomètre étalonné soigneusement. Deux autres thermomètres en $1/5^{\circ}$ de degré, dont les points extrêmes avaient été vérifiés, me donnaient la température de la salle ou de l'enceinte à température constante, et celle de la solution au moment de la détermination. Je me suis efforcé à ce que les températures de l'enceinte et de la salle soient identiques et, opérant rapidement, j'ai tâché d'éviter les variations de température afin d'avoir une solution homogène.

En résumé, dans la limite de mes observations, la méthode physique et l'appareil de M. Féry m'ont permis une approxi-

(1) WÜLLNER ; *loc. cit.*

(2) KUHLMANN ; *loc. cit.*

mation de l'unité de l'ordre des 1/10,000. Le titre de mes solutions a été obtenu par la pesée du sel et du solvant, ce qui m'a permis une approximation de 1 à 5 milligrammes, sauf pour quelques-unes, dont un dosage ultérieur ne m'a permis qu'une approximation de 1/100. Or, l'unité de substance, ainsi qu'il ressort des valeurs de $\frac{n - n_0}{p}$, influe en moyenne de 0,0025 sur l'indice, les 1/100 influent de 0,000025, valeurs qui dépassent les limites de sensibilité de l'appareil.

Je puis donc être sûr de mon résultat pour la 4^e décimale. Et il me paraît fort difficile de pousser l'approximation plus loin, car on est limité par la sensibilité des dosages chimiques.

On comprendra facilement le luxe de précautions et de vérification dont j'ai voulu m'entourer ; je devais fixer toutes les conditions dans lesquelles je me suis placé dans mes observations, car on est frappé des résultats si divers trouvés par les différents auteurs pour un même liquide. C'est ainsi, pour ne citer qu'un exemple, que l'indice de l'eau à 20° centigrades a été déterminé par plus de 30 auteurs qui ont tous donné des résultats différents, ainsi que le montre le tableau suivant (pag. 33), emprunté aux tables numériques de M. Dufet.

Cette divergence de résultats peut s'expliquer par la diversité des méthodes, des appareils, des techniques employés ; aussi ai-je tenu à fixer tous les points du mode opératoire que j'avais suivi.

Indice de l'eau distillée à 20° C.

TEMPÉRATURE	INDICE		OBSERVATEURS
	OBSERVÉ	RAMENÉ à 20° C.	
degrés			
18,75	1,33358	1,33347	Frauenhofer (Denksch. d. Munch, Akad., t. V; 1814).
15 8	1,3343	1,3340	Baden-Powell (Pogg. Ann., t. LXIX, p. 110; 1846).
15	1,3324	1,3320	Gladstone et Dale (Phil. Trans., t. CXLVIII, p. 889; 1858).
20 (a)	1,33281	1,33281	Landolt (Pogg. Ann., t. CXVII, p. 359; 1862).
15	1,33353	1,33313	Hoëk et Oudemans (Rech. astr. de l'Obs. d'Utrecht. Add. à la 1 ^{re} livr.; 1864).
15,25	1,33392	1,33353	Baile (Comptes rendus, t. LXIV, p. 1029; 1867).
20	1,33294	1,33294	Rühlmann (Pogg. Ann., t. CXXXII, p. 186; 1867).
20 (a)	1,33303	1,33303	Vüllner (Pogg. Ann., t. CXXXIII, p. 16; 1867).
12	1,33373	1,33312	Hofmann (Pogg. Ann. t. CXXXIII, p. 575; 1867).
20 (b)	1,33318	1,33318	Fouqué (Ann. de l'Obs. de Paris, t. IX, p. 196; 1868).
22	1,33292	1,33310	Van der Willigen (Arch. Mus. Teyler, t. I, fasc. 2; 1867).
19,8	1,33202	1,33300	— — — t. I, fasc. 3; 1868).
32	1,33177	1,33308	— — — t. I, fasc. 3; 1869).
20,3	1,33301	1,33304	— — — t. I, fasc. 3; 1869).
15	1,33328	1,33288	Gladstone (Phil. Trans., t. CLX, p. 28; 1870).
22,26	1,33282	1,33303	Von Obermayer (Sitzb. Akad. Wien, t. LXI (2) p. 797; 1870).
18,84	1,33300	1,33290	E. Wiedemann (Pogg. Ann., t. CLVIII, p. 375; 1876).
20	1,33301	1,33301	Lorenz (Wied. Ann., t. XI, p. 70; 1880).
20 (a)	1,33292	1,33292	Dumien (Ann. Ec. Norm. sup. (2 ^e s.), t. X, p. 275; 1881).
20	1,33292	1,33292	Dufet (Bull. Soc. Minér., t. VIII, p. 218; 1885).
20	1,33310	1,33310	Kanonnikoff (J. f. prakt. Chem., t. XXXI, p. 352; 1885).
20,9	1,33287	1,33295	Ketteler (Wied. Ann., t. XXXIII, p. 509; 1888).
10	1,33380	1,33308	Pulfrich (Wied. Ann., t. XXXIV, p. 326; 1888).
18	1,33316	1,33299	Schütt (Zeits. f. physik. Ch., t. V, p. 349; 1890).
20	1,33313	1,33313	Buchkremer (Zeits. f. physik. Ch., t. VI, p. 172; 1890).
18,8	1,33297	1,33287	Bender (Wied. Ann., t. XXXVIII, p. 90; 1890).
19,9	1,33305	1,33304	Brühl (Ber. d. D. ch. Ges., t. XXIV, p. 644; 1891).
19,4	1,33309	1,33304	Röntgen et Zehdner (Wied. Ann., t. XLIV, p. 48; 1891).
15	1,33362	1,33322	Perkin (J. of Ch. Soc., t. LXI, p. 287; 1892).
20	1,33299	1,33299	Walter (Wied. Ann., t. XLVI, p. 423; 1892).
22,9	1,33276	1,33303	Ruoss (Wied. Ann., t. XLVIII, p. 535; 1892).
24,7	1,33292	1,33307	H. Simon (Wied. Ann., t. LIII, p. 556; 1894).
20	1,33299	1,33299	Verschaffelt (Bull. Ac. Roy. de Belgique, t. XXVII, p. 71; 1894).

(a) Interpolé d'après les nombres donnés pour les raies C et F.

(b) Calculé d'après l'ensemble des observations.

TROISIÈME PARTIE

Etude expérimentale

CHAPITRE PREMIER

Acide chlorhydrique et chlorures

Le résultat de mes observations est inscrit dans les tableaux donnés en tête des chapitres et représenté par une courbe.

Dans les tableaux, la colonne M indique le poids moléculaire du sel dissous.

Les chiffres 1, 5, 10, 15, 20, expriment le nombre de molécules dissoutes dans 1.000 molécules d'eau.

p représente la concentration calculée en grammes dans 100 gr. de dissolution.

n l'indice observé des solutions.

n — n₀ l'accroissement de l'indice de la solution sur l'indice de l'eau à 15° (1,3334).

$\frac{n - n_0}{p}$ l'accroissement rapporté à l'unité de poids de substance.

Les courbes ont été construites en portant en abscisse les concentrations exprimées en molécules et en ordonnées les indices.

L'examen du tableau I (pag. 35) et de la courbe I conduit

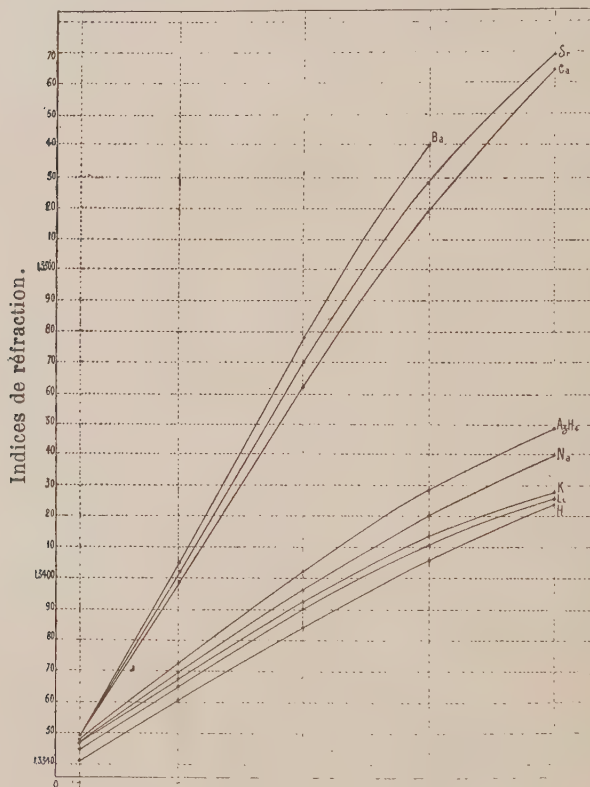
Tableau I. — Acide chlorhydrique et chlorures.

SELS	M	1			5			10			15			20							
		p	n	$\frac{n-n_0}{p}$	p	n	$\frac{n-n_0}{p}$	p	n	$\frac{n-n_0}{p}$	p	n	$\frac{n-n_0}{p}$	p	n	$\frac{n-n_0}{p}$					
HCl	36,5	0,20	1,3341	0,0007	0,0035	1	1,3361	0,0027	0,0027	1,98	1,3384	0,0050	0,0025	2,95	1,3406	0,0072	0,0024	3,89	1,3424	0,0090	0,0023
LiCl	42,5	0,28	1,3345	0,0011	0,0050	1,16	1,3365	0,0031	0,0026	2,30	1,3390	0,0056	0,00245	3,40	1,3411	0,0077	0,0023	4,10	1,3426	0,0092	0,0022
AzHCl	53,5	0,33	1,3348	0,0014	0,0041	1,46	1,3372	0,0038	0,0025	2,88	1,3403	0,0069	0,00238	4,26	1,3429	0,0095	0,0022	5,08	1,3449	0,0115	0,0022
NaCl	58,5	0,38	1,3347	0,0013	0,0034	1,59	1,3370	0,0036	0,0022	3,14	1,3396	0,0062	0,0019	4,65	1,3420	0,0086	0,0019	5,35	1,3440	0,0106	0,0019
KCl	74,5	0,45	1,3347	0,0013	0,0028	2,03	1,3368	0,0034	0,0017	3,92	1,3392	0,0059	0,0015	5,50	1,3414	0,0080	0,00146	6,3	1,3428	0,0094	0,0015
CaCl ^a	111	0,60	1,3349	0,0015	0,0025	2,99	1,3398	0,0063	0,0022	5,80	1,3462	0,0029	0,0021	8,46	1,3519	0,0185	0,0021	10,97	1,3565	0,0231	0,0021
SrCl ^a	158,5	0,86	1,3349	0,0015	0,0018	3,81	1,3400	0,0066	0,0017	7,67	1,3470	0,0136	0,0017	12,2	1,3528	0,0196	0,0016	14,77	1,3570	0,0234	0,0016
BaCl ^a	208	1,14	1,3349	0,0015	0,00135	5,46	1,3405	0,0069	0,0013	10,35	1,3478	0,0144	0,0013	14,77	1,3540	0,0206	0,0013	»	»	»	»

à un certain nombre de considérations intéressantes que nous allons exposer :

1° L'indice de réfraction des solutions de l'acide chlorhydrique, des chlorures alcalins et alcalino-terreux croît progressivement avec la concentration ;

COURBE I.— Indices de Réfraction des solutions équi-moléculaires d'acide chlorhydrique, des chlorures alcalins et alcalino-terreux.



Concentration : n = molécules dissoutes dans 1000 mol. d'eau.

2° L'ion électro-négatif étant le même (Cl) l'indice ne croît pas proportionnellement au poids atomique ou moléculaire (AzH^+) de l'ion électro-positif et il ne semble pas que le

phénomène soit régi par les lois simples, ainsi qu'on aurait pu le supposer;

3° Si l'on classe l'acide chlorhydrique et les chlorures étudiés, par ordre de réfringence, les ions électro-positifs se placent dans l'ordre suivant :

H, Li, K, Na, AzH⁺ Ca, Sr, Ba

a) Pour les métaux alcalins, l'ordre de réfringence n'est pas le même que l'ordre des poids atomiques; pour les métaux alcalino-terreux, la réfringence du radical métallique suit l'ordre des poids atomiques.

b) Les solutions de chlorure d'ammonium sont plus réfringentes que celles correspondantes des chlorures alcalins. Ce fait ressort également des déterminations de Van der Willigen (1) et de Dijken (2). Nous verrons par la suite que cette allure n'est pas générale et que le sulfate d'ammonium se conduit tout autrement.

c) L'indice des solutions du chlorure de sodium est un peu plus élevé que celui de la solution correspondante de chlorure de potassium et l'écart augmente avec la concentration.

Ce fait a été signalé par Bender (3), qui opérait avec des solutions très étendues par la méthode du minimum de déviation. Borgésius (4), employant la méthode interférentielle, confirme également le fait. Conroy (5), dans son travail sur les solutions des chlorures alcalins, fait la même observation, tâche de l'expliquer en considérant que les solutions nor-

(1) VAN DER WILLIGEN; *loc. cit.*

(2) DIJKEN; *loc. cit.*

(3) BENDER; *loc. cit.*

(4) BORGÉSIUS; *loc. cit.*

(5) CONROY; *loc. cit.*

males ne contiennent pas toutes le même poids d'eau par unité de volume et fait observer que l'indice de la solution dépend à la fois du dissolvant et du corps dissous. En effet, une solution normale contient le poids moléculaire du corps dissous et une quantité d'eau qui varie avec les différents sels pour une température fixe.

Il faut faire en sorte, pour comparer deux solutions, que leur unité de volume contienne un poids égal de dissolvant et un poids de sel proportionnel au poids moléculaire. Conroy envisage une solution comme un mélange de sel et d'eau (analogue d'après son raisonnement à un mélange de gaz) et calcule l'indice de la dissolution en tenant compte de la diminution du dissolvant par le fait de la dissolution; il trouve alors que l'indice des solutions des chlorures de sodium se range dans l'ordre prévu par les poids atomiques. Il est d'ailleurs peu affirmatif. Il est fort difficile d'assimiler les solutions à un simple mélange, même quand les corps mis en présence paraissent n'avoir aucun effet chimique l'un sur l'autre. En faisant les solutions par la méthode choisie, c'est-à-dire pesant le dissolvant et le corps dissous, on devrait trouver que les solutions équi-moléculaires de chlorure de potassium et de chlorure de sodium ont des indices très voisins, ceux des solutions de chlorure de sodium étant légèrement inférieurs. Or, jamais je n'ai trouvé ce résultat, et il faut chercher ailleurs l'explication de cette anomalie.

Si l'indice d'une solution de chlorure de sodium est supérieur à celui de la solution correspondante de chlorure de potassium, les indices des sels solides, ainsi que le montre le tableau II (page 39), construit avec les données des tables de M. Dufet, offre aussi une différence dans le même sens.

Tableau II.

SELS SOLIDES	To	INDICES	AUTEURS
Li Cl	»	»	»
AzH ⁴ Cl	»	1.6326	Grailich (Krist opt. Unters. Wien, p. 76. 1858).
NaCl	22°	1.5440	Baille (Ann. du conservatoire d. A. et M. t. VII. 1867).
	18°	1.54426	Dufet (Bull. de soc. min., t. XIV 1891).
KCl	22° 7	1.49019	—
	»	1.4900	Rubens (Wied. Ann., t. XLVI, p. 538. 1892).
CaCl ² , 6H ² O	»	1.417	Groth (Pogg., Ann., t. CXXXV, p. 662. 1868).
BaCl ² , 2H ² O	»	1.641	Wyrouboff (Bull. Soc. Min., t. IX, p. 266, 1886).
	»	1.646	Des Cloizeaux (Sav. étr., t. XVIII, p. 559. 1867).

On pourrait expliquer la différence de réfrangibilité des solutions par le caractère additif des phénomènes optiques. Cependant, dans le chapitre suivant, on verra que les solutions d'azotate de sodium sont moins réfrangibles que les solutions correspondantes d'azotate de potassium; tandis que, solide, l'azotate de sodium est plus réfrangible que l'azotate de potassium, en considérant les indices moyens. Le sodium se place un peu à part chez les alcalins; les indices de réfraction des solutions salines ne font qu'accen-
tuer les caractères différentiels de cet élément.

Car ce n'est pas là le seul point qui sépare les propriétés générales des sels de sodium des sels de potassium.

Au point de vue chimique, cette différence a été nettement établie par A. Ditte (1). Le sodium, par l'allure générale de ses sels, est un alcalin particulier, se rapprochant du lithium pour s'éloigner du potassium rubidium, cæsium.

C'est ainsi que le sulfate, l'azotate de sodium, cristallisent

(1) DITTE; Ann. Chim. et Phys., 6^e série, t. VIII, p. 425, 1886.

hydratés, le chlorure pouvant retenir de l'eau de cristallisation à basse température, tandis que le sulfate, l'azotate, le chlorure de potassium, cristallisent toujours anhydres.

Au point de vue physique, il s'ensuit que les sels de potassium sont généralement efflorescents, ceux de sodium déliquescents. Autrement dit, la tension de dissociation des hydrates salins de potassium est beaucoup plus grande que celle des sels correspondants de sodium, à égalité de pression et de température.

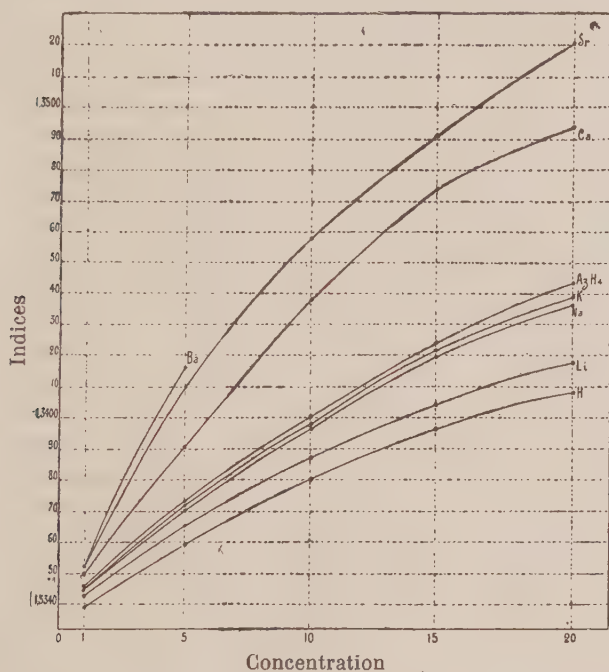
CHAPITRE II

Acide azotique et azotates

Les résultats portés sur le tableau III (pag. 42) exprimés par la courbe II montrent que :

1° L'accroissement de l'indice de réfraction des solutions équi-moléculaires des azotates alcalins et alcalino-terreux a

COURBE II. — Indices de réfraction des solutions équi-moléculaires de l'acide azotique et des azotates alcalins et alcalino-terreux.



lieu régulièrement avec la concentration comme dans le cas des chlorures ;

2° Le radical électro-négatif restant constant (AzO^3) l'ordre

Tableau III. — Acide azotique et azotates.

SELS	M	1			5			10			15			20		
		p	n	$\frac{n-n_0}{p}$	p	n	$\frac{n-n_0}{p}$	p	n	$\frac{n-n_0}{p}$	p	n	$\frac{n-n_0}{p}$	p	n	$\frac{n-n_0}{p}$
AzO ³ H	63	0,30	1,3339	0,0005	0,0016	1,71	1,3359	0,0025	0,0014	3,38	1,3379	0,0045	0,0013	4,98	1,3296	0,0062
AzO ³ Li	69	0,38	1,3343	0,0009	0,0023	1,88	1,3365	1,0031	0,0016	3,69	1,3386	0,0052	0,0014	5,31	1,3404	0,0070
AzO ³ AzH ⁴	80	0,44	1,3345	0,0011	0,0025	2,17	1,3373	0,0033	0,0018	4,25	1,3399	0,0065	0,0015	6,25	1,3424	0,0090
AzO ³ Na	85	0,47	1,3344	0,0010	0,0020	2,30	1,3369	0,0035	0,0015	4,50	1,3396	0,0062	0,0013	6,61	1,3420	0,0086
AzO ³ K	101	0,55	1,3344	0,0010	0,0018	2,72	1,3371	0,0037	0,0013	5,45	1,3397	0,0063	0,0011	7,76	1,3421	0,0087
(AzO ³) ² Ca	164	0,90	1,3349	0,0015	0,0016	4,35	1,3390	0,0056	0,00128	8,35	1,3433	0,0104	0,0012	12,02	1,3474	0,0140
(AzO ³) ² Sr	211,5	1,16	1,3351	0,0017	0,0014	5,54	1,3416	0,0076	0,0013	10,51	1,3458	0,0124	0,0117	14,98	1,3490	0,0156
(AzO ³) ² Ba	261	1,42	1,3351	0,0017	0,0019	6,75	1,3415	0,0081	0,0012	»	»	»	»	»	»	»

de réfrangibilité des solutions à concentration équi-moléculaire égale suit bien mieux le sens des poids atomiques que dans le cas des chlorures, le radical AzH^b seul faisant exception ;

3^o Classés par ordre de réfringence, les ions électro-positifs seront :

H, Li, Na, K, AzH^b , Ca, Sr, Ba.

a) Les solutions d'azotate d'ammonium se montrent plus réfringentes que les solutions correspondantes des azotates des métaux alcalins proprement dits.

b) Les solutions d'azotate de sodium ont un indice inférieur à celui des solutions d'azotate de potassium correspondantes. Les déterminations de Borgésius sont d'accord avec les miennes. Il est à noter que les différences sont faibles, mais se poursuivent pour les solutions équi-moléculaires et vont en augmentant avec la concentration. Les indices des sels solides (tableau IV) montrent cependant que l'azotate de sodium est plus réfringible que l'azotate de potassium ; et si les indices étaient de simples propriétés additives, on devrait retrouver ici la même remarque faite à propos des chlorures.

Tableau IV.

SELS	To	INDICES MOYENS	AUTEURS
Azo^3Li	»	»	»
Azo^3AzH^4	»	»	»
Azo^3Na	13 ^o	1.5793	Schrauff (Sitzb. Akad. Wien., t. XLI, p. 784. 1860)
	»	1.4988	— — — p. 789).
Azo^3K	»	1.5124	Grailich et Lang (Sitzb. Akad. Wien., t. XXXVII, p. 41. 1857).
$(Azo^3)^2Sr$	»	1.5665	Craw (Zeitsch. f. Phys. Ch., t. XIX, p. 276. 1895).
$(Azo^3)^2Ba$	»	1.5716	Fock (Gr. Zeitsch., t. IV., p. 583. 1880).

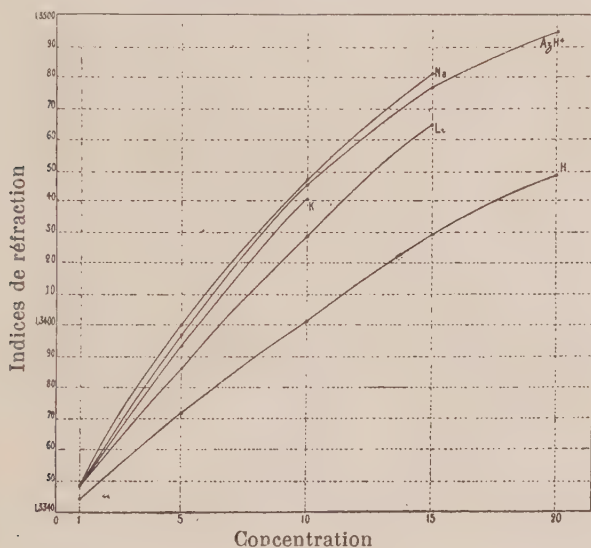
Cependant, en prenant toutes les précautions nécessaires, j'ai constamment trouvé l'indice des solutions d'azotate de sodium moins élevé que celui des solutions d'azotate de potassium. Borgésius avait opéré sur deux solutions par la méthode d'interférence. J'ai opéré sur six solutions par la méthode de compensation, les résultats ont été les mêmes. Les indices semblent donc déceler un phénomène plus compliqué que celui admis généralement, et l'indice d'une solution paraît n'être pas simplement la somme des retards que font subir à la propagation de la lumière le corps dissous et le dissolvant.

CHAPITRE III

Acide sulfurique et sulfates

Les indices ont été toujours rapportés au sel calculé anhydre. Les nombres du tableau V donnent également, dans le

COURBE III. — Indices de réfraction des solutions équi-moléculaires d'acide sulfurique et des sulfates alcalins.



cas des sulfates, une courbe régulière, traduisant l'accroissement progressif de l'indice avec la concentration.

Dans le cas de l'ion électro-négatif SO_4 , l'ordre des métaux rangés d'après la réfrangibilité croissante est :



Il ne peut être ici question des métaux alcalino-terreux, dont les sulfates sont insolubles ou trop peu solubles.

Tableau V.— Acide sulfurique et sulfates.

SELS	M	1				5				10				15				20			
		p	n	$\frac{n-n_0}{p}$	$\frac{n-n_0}{p}$	p	n	$\frac{n-n_0}{p}$	$\frac{n-n_0}{p}$	p	n	$\frac{n-n_0}{p}$	$\frac{n-n_0}{p}$	p	n	$\frac{n-n_0}{p}$	$\frac{n-n_0}{p}$	p	n	$\frac{n-n_0}{p}$	$\frac{n-n_0}{p}$
SO ⁴ H ²	98	0,541	1,3344	0,0010	0,0018	2,65	1,3371	0,0037	0,0014	5,16	1,3401	0,0067	0,0012	7,55	1,3429	0,0095	0,0012	10,3	1,3448	0,0114	0,0012
SO ⁴ Li ²	110	0,607	1,3348	0,0014	0,0023	2,964	1,3386	0,0052	0,0017	5,759	1,3428	0,0094	0,0016	8,49	1,3465	0,0131	0,015	»	»	»	»
SO ⁴ (AzH ²) ²	132	0,717	1,3348	0,0014	0,0019	3,489	1,3396	0,0062	0,0017	6,73	1,3445	0,0109	0,0016	9,9	1,3476	0,0142	0,0014	12,62	1,3496	0,0162	0,0012
SO ⁴ Na ²	142	0,78	1,3348	0,0014	0,0018	3,80	1,3400	0,0066	0,0016	7,31	1,3446	0,0112	0,0015	10,58	1,3480	0,0146	0,0013	»	»	»	»
SO ⁴ K ²	174	0,956	1,3348	0,0014	0,0014	4,61	1,3392	0,0058	0,0012	8,814	1,3440	0,0106	0,0012	»	»	»	»	»	»	»	»

a) Les solutions de sulfate d'ammonium se montrent moins réfrangibles que celles de sulfate de sodium correspondantes et plus réfrangibles que celles de potassium.

Dernièrement, A. Tutton (1) a cherché à déterminer la place de l'ammonium dans la série des alcalins en se basant sur l'ensemble des propriétés optiques du sulfate neutre d'ammonium solide et dissous. D'après lui, l'ammonium $2 \text{AzH}^4 = 36$ se rangerait dans la série potassium, rubidium, cæsium, entre $\text{Rb}^2 = 170$ et $\text{Cæ}^2 = 166$.

b) Parmi les sulfates des métaux alcalins proprement dits, les solutions de sulfate de sodium sont les plus réfrangibles, à concentration moléculaire égale.

c) Si l'on compare les indices des sels solides et anhydres contenus dans le tableau VI, la thénardite a un indice moyen plus faible que celui du sulfate de potassium cristallisé. Dans le cas des sulfates de potassium et de sodium, c'est donc exactement l'inverse de ce qu'on avait observé pour les azotates de ces métaux.

Tableau VI.

SELS	T°	INDICES MOYENS	AUTEURS
$\text{So}^4 \cdot \text{i}^2$	»	1.465	Wyrouboff (Bull. Soc. min., t. XIII, p. 317. 1890).
$\text{So}^4(\text{AzH}^4)^2$	»	1.5200	Des Cloizeaux (Sav. étr., t. XVIII, p. 606. 1867)
	»	1.5303	Erosejeff (Sitzb. akad. Wien., t. LV (II), p. 543)
$\text{So}^4 \text{Na}^2$	»	1.470	Des Cloizeaux (loc. cit.).
<i>thénardite</i>	18 à 10°	1.494	De Senarmont (Ann. de chim. et phys. (3° s.), t. XXXIII, p. 411).
$\text{So}^4 \text{K}^2$	»	1.4935	Tutton (J. of. chem. soc., t. LXV, p. 668).
-	»		

(1) A.-E.-H. TUTTON; Chem. Soc. t. LXXXIII, 1903, p. 1049-1074.

Solide, le sulfate de sodium anhydre cristallisé (thénardite) est moins réfringent que le sulfate de potassium pris dans les mêmes conditions; dissous, c'est la solution du sel de sodium qui est plus réfringente que celle correspondante du sulfate de potassium.

Il semblerait, de cette constatation, que l'on peut concevoir la molécule de sulfate de sodium existant dans la solution avec son eau de cristallisation; lesdites molécules d'eau qui font partie de l'édifice cristallin ne se joindraient pas à l'eau de dissolution, mais resteraient groupées autour de la molécule de sulfate de sodium pour en augmenter la réfringibilité.

L'état sous lequel se trouve le sulfate de sodium en dissolution aqueuse a déjà préoccupé quelques chimistes et physiciens. C'est ainsi que Wyruboff (1), cherchant à savoir si le corps dissous se trouve dans la dissolution en état de molécule chimique ou de molécule physique, fut amené à conclure que les diverses formes cristallines du sulfate de sodium sont respectées, au moins pendant un certain temps, au sein des solutions.

Les expériences de Wyruboff, critiquées par Oswald et Hantzsch (2), furent reprises au laboratoire de celui-ci par M. L. Lendle, qui trouva un résultat différent de Wyruboff, mais dont les expériences tendent à prouver l'existence de l'édifice $\text{SO}_4 \text{Na}^2, 10 \text{H}_2\text{O}$ dans le sein de la solution.

Il m'a paru alors intéressant de rechercher si, dissous, l'indice du sulfate de sodium était le même que celui de la thénardite ou du moins se rapprochait de son indice moyen, celle-ci étant fortement biréfringente.

(1) WYROUBOFF; Bull. Soc. ch., 1901, p. 105.

(2) HANTZSCH; Zeit. für phys. chemil, t. XLII, p. 202.

Malheureusement, la faible solubilité du sulfate de sodium à 15° (12 % environ) ne m'a pas donné les éléments de calcul suffisants pour qu'on puisse en tirer un raisonnement de quelque exactitude.

Quoi qu'il en soit, l'étude de l'indice de réfraction des solutions de sulfate de soude semble montrer qu'à 15° c. l'édifice $\text{SO}^4\text{Na}^2, 10 \text{H}^2\text{O}$ est tout au moins amorcé dans la solution.

Les résultats de Tutton tendent à fortifier cette thèse, car celui-ci a trouvé que la réfringence du sulfate neutre d'ammonium dissous était supérieure à la réfringence moléculaire du sel solide. En solution, le sulfate d'ammonium oppose donc une résistance plus grande à la propagation de la lumière, ce qui accuserait une plus grande condensation de matière en un volume donné; il est fort délicat, ici, de conclure à un édifice cristallin, hydraté, car jamais l'on n'a pu isoler qu'un sulfate d'ammonium anhydre.

CHAPITRE IV.

J'examinerai dans ce chapitre les considérations générales s'étendant aux chlorures, azotates, sulfates étudiés.

a) L'aspect des courbes 1, 2 et 3 montre que la variation de l'indice dans les solutions observées va constamment en augmentant avec la concentration, ce qui n'était nullement évident *à priori*, car un maximum d'indice a été trouvé pour des solutions aqueuses de concentration croissante de quelques corps organiques (1), ces mêmes faits auraient pu se reproduire dans les cas de solutions salines.

b) Ces courbes, sans exception, tournent leur faible concavité vers l'axe des concentrations, les indices croissent donc proportionnellement, mais moins vite que les concentrations. Je suis en ce point d'accord avec Borgésius (2), Dijken (3), Hallswachs (4), Conroy (5), Valter (6), qui ont opéré sur les chlorures, bromures, iodures, nitrates et sulfates de potassium et de sodium.

De Mynck (7), en opérant sur les solutions de chlorure, bromures, iodures, nitrates et sulfates de cadmium, arrive

(1) VAN AUBEL; J. de Phys., 3^e série, t. 4, p. 479, 1895.

H. DEVILLE; Ann. Ch. et Phys., 3^e série, t. V, p. 129, 1842.

LANDOLT; Pogg. Ann. der Phys., 4^e série, t. XXVIII, p. 353, 1862.

(2) BORGÉSIUS; *loc. cit.*

(3) DIJKEN; *loc. cit.*

(4) HALLSWACHS; *loc. cit.*

(5) CONROY; *loc. cit.*

(6) VALTER; *loc. cit.*

(7) DE MYNCK; *loc. cit.*

cependant à une courbe tournant sa concavité vers les indices, mais il est à remarquer que le cadmium est un élément fort distinct des bases dont je me suis occupé. D'autre part, Arrhénius (1) a trouvé que les solutions aqueuses de sels de cadmium avaient quelques propriétés physiques toutes spéciales portant à croire à la présence de molécules complexes au sein des solutions.

c) Si on examine les alcalins proprement dits, *le radical électro-négatif restant constant*, on a vu que les bases alcalines étudiées avaient un ordre de réfringence différent de l'ordre des poids atomiques; et, pour les trois genres de sels étudiés, les ordres de classement sont tous différents.

d) Des considérations développées dans les chapitres précédents, il résulte que l'on pourra diviser les alcalins en trois groupes :

1° Dans le premier se classeront l'hydrogène (2), le potassium.

L'indice de leurs solutions croît avec le poids atomique. On pourrait y joindre le rubidium et le césium, dont les solutions des chlorures et des sulfates ont été étudiées par Conroy (3) et par Tutton (4).

2° Dans le deuxième groupe, se classeront le lithium et le sodium, dont les solutions de chlorure et de sulfate ont des indices d'une allure toute particulière.

3° Enfin, le dernier groupe comprendra le radical AzH^4

(1) ARRHÉNIUS; Zeit. phys. chem., t. II, p. 491.

(2) Non pas que nous considérions l'hydrogène comme étant un métal alcalin, mais en envisageant son rôle d'élément électro-positif dans les acides étudiés.

(3) CONROY; *loc. cit.*

(4) TUTTON; *loc. cit.*

qui s'écarte dans cette étude des alcalins et du sodium. C'est ainsi que le chlorure et l'azotate d'ammonium se montrent en solution, plus réfringents que l'azotate et le chlorure des métaux alcalins; tandis que le sulfate d'ammonium se révèle moins réfringent que le sulfate neutre de sodium, mais plus réfringent que le sulfate neutre de potassium, et cette divergence s'accroît avec la concentration.

e) Si l'on examine les bases alcalino-terreuses *pour un même élément acide*, la réfringence suit l'ordre prévu par les poids atomiques, formant ainsi une famille homogène au point de vue de cette étude.

f) *La base restant constante*, si l'on cherche l'influence du radical électro-négatif sur la variation de l'indice, on a, par ordre de réfringence croissante :

$\text{AzO}^3 - \text{Cl} - \text{SO}^4$ pour les sels alcalins
et $\text{AzO}^3 - \text{Cl}$ pour les alcalino-terreux.

Il n'y a donc aucun rapport entre l'accroissement des indices des solutions et l'accroissement du poids moléculaire des ions électro-négatifs que j'ai étudiés. On ne trouve pas dans le cas des chlorures, nitrates et sulfates alcalins la relation simple que Bender (1) avait trouvée pour les chlorures, bromures, iodures de potassium et de sodium où la réfringence du radical Cl. Br. I. croît progressivement dans le sens du poids atomique.

Il est donc à observer que la réfringence est moins influencée par le poids moléculaire de l'élément acide que par la nature chimique de celui-ci.

(1) BENDER; *loc. cit.*

CHAPITRE V

Indices de réfraction et degré d'ionisation

Il était intéressant de savoir si la réfractométrie apporterait un argument nouveau pour ou contre la théorie de la dissociation électrolytique, et voir si l'indice de réfraction pouvait déceler l'ionisation des solutions salines étendues.

Je rappellerai rapidement la base de cette théorie, émise par Svante Arrhénius pour rendre compte des propriétés spéciales des solutions salines étendues.

Van't Hoff (1), s'appuyant sur les travaux de Pfeffer (2) sur la pression osmotique, de Raoult (3) sur la cryoscopie et la tonométrie, étendit, en 1885, aux solutions salines diluées la théorie cinétique des gaz. De nombreuses déterminations cryoscopiques et tonométriques vinrent appuyer les idées de Van't Hoff, mais toute une classe de corps semblait échapper aux lois générales. Ces corps étaient les sels, les bases, les acides forts, qui, dissous, sont les seuls composés conduisant bien le courant électrique. Les électrolytes semblaient donc se placer en dehors des lois expérimentales données par Raoult, et s'opposer à la généralisation de la théorie de Van't Hoff. Pour les non-électrolytes, les solutions équi-moléculaires ont même pression osmotique, même abaissement du point de congélation, même diminution

(1) VAN'T HOFF ; *Zeit. phys. chem.*, t. 1, p. 481.

(2) PFEFFER ; *osmotische Untersuchungen*, Leipzig 1877.

(3) RAOULT ; *Comptes rendus* 1882.

relative de tension de vapeur. Dans les mêmes conditions, les électrolytes donnent des résultats toujours trop forts.

Prenons un exemple donné par Arrhénius (1) : Le point de congélation d'une solution aqueuse contenant une molécule d'alcool dans un litre d'eau est $-1^{\circ}85$. On aurait pu s'adresser à une solution normale d'un non-électrolyte quelconque. Celui d'une solution normale de chlorure de sodium est $-3^{\circ}26$. Dans ce cas, également, on aurait pu s'adresser à un électrolyte quelconque. Tout se passe donc comme si la solution de l'électrolyte renfermait 1,75 molécules par litre. Arrhénius, pour rendre compte de l'anomalie offerte par les électrolytes, admet qu'ils sont décomposés au sein de leurs solutions en leurs constituants; ils sont dissociés en leurs ions, et c'est de cette dissociation que naît leur propriété de laisser passer le courant. Dans l'exemple choisi, la solution de chlorure de sodium renferme 0,25 molécules de chlorure de sodium non dissocié, 0,75 molécules de sodium et 0,75 molécules de chlore; en tout, 1,75 particules indépendantes capables d'abaisser le point de congélation.

En général, si N est le nombre de molécules dissoutes dans un volume donné, si r est le rapport des molécules ionisées au nombre de molécules dissoutes, Nr est le nombre de molécules ionisées; celui des molécules non dissociées est $N - Nr = N(1 - r)$. D'autre part, si les molécules ont été scindées en i ions, Nri sont les ions contenus dans la solution, et $N(1 - r) + Nri$ sera le nombre de particules actives, molécules ou ions, qui déterminent les phénomènes observés.

Kohlrausch et d'autres observateurs ont montré que la

(1) ARRHÉNIUS; Dissociation électrolytique des solutions. Rapports du Congrès de physique 1900, t. II, p. 365.

conductibilité moléculaire des électrolytes augmentait avec la dilution. D'après les idées d'Arrhénius, il devait en être ainsi, car la conductibilité ne dépendant que des molécules ionisées sera d'autant plus grande que la dilution sera elle-même plus élevée.

Je passerai rapidement sur les observations faites pour répondre aux objections soulevées contre la théorie d'Arrhénius, pour arriver aux propriétés additives des solutions étendues qui en sont un des appuis les plus solides.

Une propriété physique d'une solution saline est due aux molécules du dissolvant et aux molécules du corps dissous. Si celui-ci est dissocié, la propriété physique envisagée est intéressée par la nature du dissolvant et par la nature des ions libérés.

Soit la solution aqueuse diluée d'un tartrate alcalin, l'eau n'agit pas sur le plan de la lumière polarisée; l'ion positif non plus, seul l'ion négatif est doué du pouvoir rotatoire. En solution diluée à l'infini, lorsque les ions seront complètement libérés, nous pourrons prévoir que les solutions équi-moléculaires des tartrates alcalins auront même pouvoir rotatoire. C'est, en effet, la loi d'Oudemans (1). Tout se passe donc comme si les ions étaient simplement juxtaposés dans la solution étendue, et non combinés. Si l'on s'adresse à une propriété commune aux deux ions, l'expérience montre qu'elle s'ajoute, et l'on peut prévoir la grandeur numérique de cette propriété d'après le nombre qui caractérise les ions en présence.

C'est ainsi que Walson a montré que le poids spécifique d'une solution aqueuse pouvait être donné par la formule :

$$P = f + Na + Nb$$

(1) OUDEMANS; Rec. P. B., t I, p. 18.

1 égale la densité de l'eau à la température de l'observation ;

N égale nombre de molécules grammes dissoutes dans un volume donné ;

a et b, nombres caractérisant les ions.

Ces quantités caractéristiques, Walson les appelle des modules.

Bender, de Mynck, ont essayé d'établir des modules, non plus pour les poids spécifiques, mais pour les indices de réfraction. Or, l'indice de la solution n'est généralement pas celui prévu par la formule.

C'est que, dans les cas des poids spécifiques, la masse seule intervient, masse qui reste constante, que le sel soit plus ou moins ionisé ; aussi les modules de Walson peuvent s'appliquer dans tous les cas, même pour des solutions qui ne sont pas étendues, tandis que, pour les indices de réfraction, il en est tout autrement. Dans ce cas, on apprécie, on mesure une certaine énergie de la matière, et il n'est pas dit que cette énergie se maintienne identique, que les ions soient libres ou combinés. Déjà, pour les pouvoirs rotatoires, il était difficile d'appliquer la loi de Walson ; et suivant le degré de dilution, Oudemans (1), Landolt (2), Hartmann (3), avaient trouvé des modules différents. Pour les indices, es modules établis par Bender (4), Borgésius (5), varient également.

Le Blanc (6) estime qu'on a trop négligé ces différences,

(1) OUDEMANS ; Rec. P. B. t. IV, p. 166.

(2) LANDOLT ; D. Chim. G., t. VI, p. 1073.

(3) HARTMANN ; D. Chim. G., t. XXI, p. 229.

(4) BENDER ; *loc. cit.*

(5) BORGÉSIUS ; *loc. cit.*

(6) LE BLANC ; *loc. cit.*

et, établissant les modules du chlore, du brome, de l'iode, il trouve ces modules plus faibles dans les composés organiques que dans les composés minéraux; il émet l'idée que l'indice d'un élément est différent suivant le mode de liaison qui l'unit au radical électro-positif, suivant la place qu'il occupe dans la molécule.

Dans ce même travail, Le Blanc étudie la variation de l'expression $\frac{n-1}{d} \times M$ avec la dilution; il trouve que l'indice moléculaire augmente avec la dilution.

Hallwachs (1), en 1892, étudia la variation de l'indice moléculaire en fonction de la dissociation. Il en conclut que l'indice moléculaire croît avec la dilution, quoique l'observation ne soit pas très précise.

Il n'est pas étonnant que les indices moléculaires calculés avec la formule $\frac{n-1}{d} M$ soient difficiles à établir dans les solutions étendues, et manquent de précision; la formule n'est pas rigoureuse, l'indice n ne variant pas forcément dans le sens de la densité d , à plus forte raison proportionnellement.

Je me suis donc affranchi de cette formule, et j'ai cherché la variation de l'expression $\frac{n-n_0}{p}$, avec la dilution, en opérant sur des solutions équi-moléculaires préparées en pesant le sel et l'eau,

n étant l'indice de la solution à 15° c. ;

n_0 l'indice de l'eau à la même température = 1,3334;

p le poids de la substance dissoute dans 100 grammes de solution.

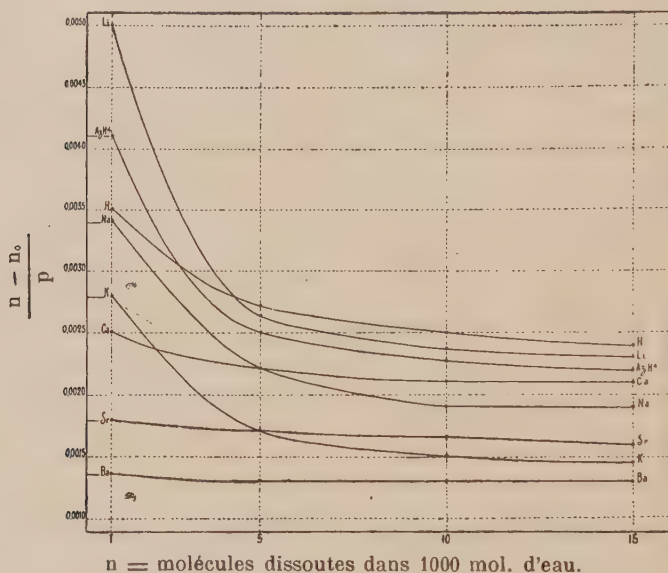
Le tableau I montre que la valeur de $\frac{n-n_0}{p}$, représen-

(1) HALLWACHS; *loc. cit.*

tant l'accroissement de l'indice rapporté à l'unité de poids, ne reste pas constante. Le rapport augmente surtout à partir de la dilution de 5 molécules dans 1,000 molécules de dissolvant.

Portant en abscisse la concentration exprimée en molécules grammes dissoutes dans 1,000 molécules de dissolvant.

COURBE IV.— Ionisation de l'Acide chlorhydrique, des chlorures alcalins et alcalino-terreux.



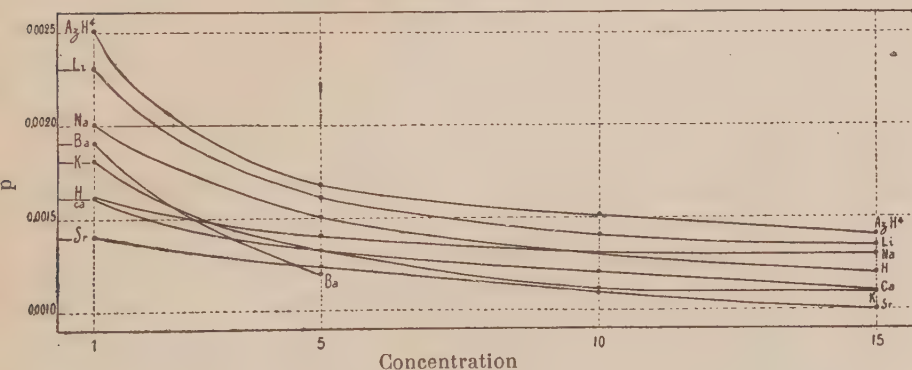
vant, et en ordonnée la valeur $\frac{n - n_0}{p}$, si le sel dissous ne change pas de constitution, par le fait de la dissolution, ce facteur restera constant, indépendant de la concentration, et la courbe obtenue sera une droite parallèle aux abscisses.

Il n'en est pas de même si le sel se combine, se condense ou se dissocie par la dissolution, $\frac{n - n_0}{p}$ cessera d'être cons-

tant; c'est ce que l'on observe. La courbe obtenue forme une branche d'hyperbole dont la convexité est tournée vers les abscisses. Elle est composée de deux parties : l'une curviligne très courte, l'autre rectiligne; $\frac{n-n_0}{p}$, après avoir décrochu avec la concentration, atteint une valeur constante. Jamais je n'ai observé une courbe s'écartant des abscisses, et décelant par là un phénomène de condensation. Constamment la courbe s'est rapprochée des abscisses, montrant une dissociation, une scission plus ou moins complète des sels en leurs ions.

La valeur de $\frac{n-n_0}{p}$, qui est à peu près constante pour les concentrations de 5, 10, 15, 20 molécules, dissoutes dans 1,000 molécules d'eau, acquiert une valeur beaucoup plus grande pour la concentration de 1 molécule dans 1,000.

COURBE V. — Ionisation de l'acide azotique, des azotates alcalins et alcalino-terreux.

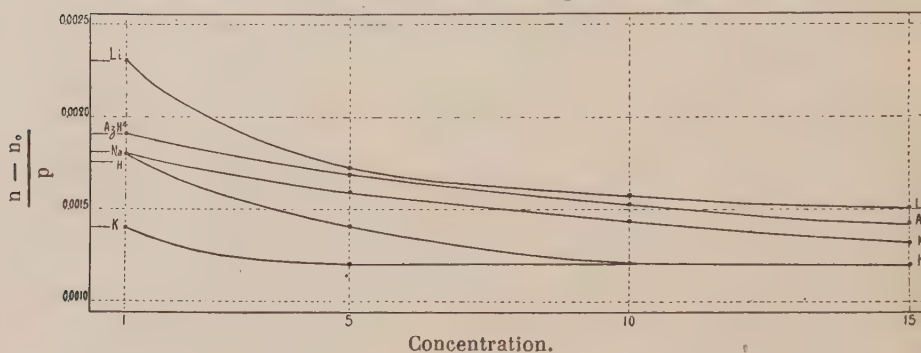


Des nombres donnés, on voit que les chlorures alcalins s'ionisent moins que l'acide chlorhydrique; de même les chlorures alcalino-terreux se dissocient moins que les chlorures alcalins.

Le tableau III et la courbe V prêtent aux mêmes observations; les azotates alcalins se dissocient moins fortement que l'acide azotique; les azotates alcalino-terreux s'ionisent fort peu.

Enfin, le tableau V et la courbe VI montrent que l'acide sulfurique s'ionise aussi plus facilement que les sulfates

COURBE VI.— Ionisation de l'acide sulfurique et des Sulfates alcalins.



alcalins; le sulfate d'ammonium se dissocie moins que les sulfates alcalins proprement dits.

En résumé, des résultats ci-dessus, on peut voir que le rapport $\frac{n - n_0}{p}$ varie avec la concentration et en sens inverse, pour atteindre une valeur sensiblement constante pour des concentrations moyennes; le réfractomètre décèle donc nettement la dissociation des solutions salines étendues. C'est l'hydrogène acide qui atteint les valeurs les plus élevées, qui s'ionise plus facilement que les ions électro-positifs alcalins, et ce sont les alcalino-terreux qui se dissocient le plus faiblement des sels que j'ai étudiés.

Pour une même base, on voit que les chlorures s'ionisent plus profondément que les azotates, et ceux-ci davantage que les sulfates.

CONCLUSIONS

J'ai étudié les indices des chlorures, azotates, sulfates des métaux alcalins et alcalino-terreux en solutions équi-moléculaires.

Voici le résultat de mes observations :

1° Dans le cas des solutions étudiées, il n'existe pas de maximum d'indice et celui-ci croît régulièrement avec la concentration ;

2° Les indices croissent moins vite que les concentrations, ce que traduisent les courbes construites avec mes résultats ;

3° Les solutions équi-moléculaires n'ont pas même indice de réfraction, et pour un même radical électro-négatif, les ions électro-positifs que j'ai observés n'ont pas la même influence sur le retard qu'ils apportent à la propagation de la lumière ;

4° Pour le sodium et l'ammonium, l'ordre de réfrangibilité ne suit pas l'ordre du poids atomique ou moléculaire ;

5° Le sulfate de sodium en solution a une réfrangibilité remarquable ; elle est supérieure à celle du sulfate de potassium, tandis que l'inverse se produit pour les sels solides, lorsqu'on envisage les indices moyens ;

6° La réfractométrie peut mettre en évidence la dissocia-

tion électrolytique des solutions salines. L'emploi du facteur $\frac{n - n_0}{p}$ rend cette constatation plus facile que l'application du rapport $\frac{n - 1}{d} m$;

7° Les sels alcalins s'ionisent davantage que les sels des alcalino-terreux et moins que les acides correspondants ;

8° Les chlorures s'ionisent beaucoup plus que les azotates et ceux-ci plus que les sulfates.

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le 7 Juillet 1904

Le Recteur,
Ant. BENOIST.

Vu :
Montpellier, le 7 Juillet 1904

Le Directeur,
G. MASSOL.
